

PAT-NO: JP02000122281A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000122281 A

TITLE: PHOTORESISTIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTORESIST INK FOR
PRODUCTION OF PRINTED CIRCUIT BOARD

PUBN-DATE: April 28, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
<u>MORIGAKI, TOSHIO</u>	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
<u>GOO CHEMICAL CO LTD</u>	N/A

APPL-NO: JP10289833

APPL-DATE: October 12, 1998

INT-CL (IPC): G03F007/027, C08F290/12 , G03F007/033 , H05K003/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive resin composition which can reduce such problems of labor safety and hygiene, environmental pollution, fire prevention or the like due to the volatilization of an organic solvent in the formation of a pre-dried coating film after application to a substrate while having high resolution, is useful as a photoresist ink or the like for the production of a printed circuit board, can be made aqueous and is developable with water or an aqueous dilute alkali solution.

SOLUTION: The photosensitive resin composition contains (A) a water-soluble photosensitive resin obtained by adding an N-alkyloxy(meth)acrylamide to a polyvinyl alcohol polymer, (B) a binder polymer which has carboxyl groups, is swollen, dispersed or dissolved in the aqueous dilute alkali solution and does not have an ethylenically unsaturated group capable of photoreaction, (C) a photopolymerization initiator, (D) a photopolymerizable ethylenically unsaturated monomer and (E) water.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

2 10³
12 08

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-122281

(P2000-122281A)

(43)公開日 平成12年4月28日(2000.4.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ⁸ (参考)
G 03 F 7/027	5 1 1	G 03 F 7/027	5 1 1 2 H 0 2 5
	5 0 2		5 0 2 4 J 0 2 7
C 08 F 290/12		C 08 F 290/12	5 E 3 3 9
G 03 F 7/033		G 03 F 7/033	
H 05 K 3/06		H 05 K 3/06	H
		審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全16頁)	

(21)出願番号 特願平10-289833

(71)出願人 000166683

互応化学工業株式会社

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地

(22)出願日 平成10年10月12日(1998.10.12)

(72)発明者 森垣 敏夫

京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化
学工業株式会社内

(74)代理人 100087767

弁理士 西川 恵清 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びプリント配線板製造用フォトレジストインク

(57)【要約】

【課題】 高解像性を有しながらも、基材へ塗布した後予備乾燥塗膜を形成する過程における有機溶剤の揮発に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題を低減することができ、プリント配線板製造用フォトレジストインク等として有用であって、水性化が可能であり、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリビニルアルコール系重合体にN-アルキロール(メタ)アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂、(B)カルボキシル基を有し、希アルカリ水溶液に膨潤、分散又は溶解するバインダーポリマーであって、光反応可能なエチレン性不飽和基を有さないもの、(C)光重合開始剤、(D)光重合可能なエチレン性不飽和单量体、及び(E)水を含む。水又は希アルカリ水溶液で現像可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリビニルアルコール系重合体にN-アルキロール(メタ)アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂、(B) カルボキシル基を有し、希アルカリ水溶液に膨潤、分散又は溶解するバインダーポリマーであって、光反応可能なエチレン性不飽和基を有さないもの、(C) 光重合開始剤、(D) 光重合可能なエチレン性不飽和单量体、及び(E) 水を含んで成る水又は希アルカリ水溶液で現像可能であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】 上記の光重合可能なエチレン性不飽和单量体(D)として、(d)分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物を含むものを用いて成ることを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 上記の化合物(d)として、(d1)分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物を含むものを用いて成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3の何れかに記載の感光性樹脂組成物から成ることを特徴とするプリント配線板製造用フォトレジストインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性化可能な感光性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物であって、特にプリント配線板製造用フォトレジストインクとして有用なもの、及びこの感光性樹脂組成物から成るプリント配線板製造用フォトレジストインクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】希アルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストインクは、現像時に溶剤を用いる必要がなく、溶剤現像型のフォトレジストインクに比べ労働安全衛生面、環境汚染防止性、火災防止性などに優れていることから、近年、特にプリント配線板製造用インク、グラビアロール蝕刻用インク、カラーフィルタ画素製造用インク、スクリーン印刷版製造用感光性組成物、カラーフィルタ保護膜製造用インク等の分野に盛んに利用されている。このような希アルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストインクとしては、従来は例えば、特開平5-224413号公報、特開5-241340号公報に開示されているような感光性樹脂組成物が用いられていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような希アルカリ水溶液で現像可能なフォトレジストインクは、一般的には、インク成分を基材表面に均一に塗布して、その後の露光現像過程に供することができるよう、その成分を各種有機溶剤に溶解もしくは分散させ

たものであり、そのため露光に際しては、あらかじめ予備乾燥によりこれら有機溶剤を揮発させておく必要があった。従って、塗布から予備乾燥塗膜形成の過程においては、有機溶剤に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止などの問題は未解決のままであった。

【0004】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、高解像性を有しながらも、基材へ塗布した後予備乾燥塗膜を形成する過程における有機溶剤の揮発に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題を低減

10 することができ、エッチングレジストインク、めっきレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、グラビアロール蝕刻用フォトレジストインク、カラーフィルタ画素製造用インク、スクリーン印刷版製造用感光性組成物、カラーフィルタ保護膜製造用インク等として有用であって、水性化が可能であり、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物及びこの感光性樹脂組成物からなるプリント配線板製造用フォトレジストインクを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本願の請求項1に記載の感光性樹脂組成物は、(A) ポリビニルアルコール系重合体にN-アルキロール(メタ)アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂、(B) カルボキシル基を有し、希アルカリ水溶液に膨潤、分散又は溶解するバインダーポリマーであって、光反応可能なエチレン性不飽和基を有さないもの、(C) 光重合開始剤、(D) 光重合可能なエチレン性不飽和单量体、及び(E) 水を含んで成る水又は希アルカリ水溶液で現像可能であることを特徴とするものである。

【0006】また本願の請求項2に記載の感光性樹脂組成物は、請求項1の構成に加えて、上記の光重合可能なエチレン性不飽和单量体(D)として、(d1)分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物を含むものを用いて成ることを特徴とする物である。

【0007】また本発明の請求項3に記載の感光性樹脂組成物は、請求項1又は2の構成に加えて、上記の化合物(d)として、(d1)分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物を用いて成ることを特徴とするものである。

【0008】また、本発明の請求項4に記載のプリント配線板製造用フォトレジストインクは、請求項1乃至3の何れかに記載の感光性樹脂組成物から成ることを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。なお本明細書中において「(メタ)アクリルー」50 はアクリルー及び/又はメタクリルーを意味し、例えば

(メタ) アクリル酸はアクリル酸及び/又はメタクリル酸を、また(メタ) アクリルアミドはアクリルアミド及び/又はメタクリルアミドを意味するものとする。

<(A) ポリビニルアルコール系重合体にN-アルキロール(メタ) アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂>本発明の感光性樹脂組成物は、水溶性の感光性樹脂として、ポリビニルアルコール系重合体にN-アルキロール(メタ) アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂(A)を含むものである。

【0010】この感光性樹脂(A)の製造に用いられるポリビニルアルコール系重合体とは、例えばポリ酢酸ビニルを完全ケン化又は部分ケン化して得られるポリビニルアルコール、並びに完全ケン化或いは部分ケン化ポリビニルアルコール中の-OH基や-OCOCH₃基に酸無水物含有化合物、カルボキシ含有化合物、エポキシ含有化合物もしくはアルデヒド基含有化合物等の種々の化合物を反応して得られる水溶性ポリビニルアルコール誘導体、並びにポリ酢酸ビニルを部分ケン化又は完全ケン化してなるビニルアルコール単位を有するビニルアルコール系共重合体であって、酢酸ビニルの共重合体成分として、例えば(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、ステレン、エチレン、プロピレン、無水マレイン酸、(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸エステル等を用いたもの等が挙げられる。

【0011】ここで、このポリビニルアルコール系重合体中には、その重合単位の内に、ビニルアルコール単位を60モル%以上含有することが望ましいものであり、80モル%以上含有するもの乃至ポリ酢酸ビニルの完全ケン化物の場合は特に水溶性に優れ、水性可能な感光性樹脂組成物を得るのに最適な結果が得られる。ここでビニルアルコール単位が60モル%に満たないとポリビニルアルコール系重合体は水に溶け難くなり、本発明の感光性樹脂組成物を良好な水性のものとし難い。

【0012】ポリビニルアルコール系重合体にN-アルキロール(メタ) アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂(A)の製造方法は公知であり、例えば特公昭49-5923号公報、特開昭62-267302号公報等に開示される方法により合成可能である。

【0013】具体的には、例えばN-メチルビロリドンや水のような、ポリビニルアルコール系重合体の良溶媒の溶液中又はポリビニルアルコール系重合体の貧溶媒懸濁液中で無機酸、スルホン酸誘導体等の酸触媒の存在下、ポリビニルアルコール系重合体とN-アルキロール(メタ) アクリルアミドとのエーテル化反応により感光性樹脂(A)が得られる。

【0014】N-アルキロール(メタ) アクリルアミドとしては、例えば、N-メチロール(メタ) アクリルアミド、N-エチロール(メタ) アクリルアミド、N-ブロピロール(メタ) アクリルアミド、N-ブチロール

(メタ) アクリルアミド等を挙げることができる。これらのN-アルキロール(メタ) アクリルアミド系化合物は、ポリビニルアルコール系重合体に付加させる際、一種のみを付加させができるほか、二種以上を適宜組み合わせたものを付加させることができる。

【0015】この感光性樹脂(A)においてN-アルキロール(メタ) アクリルアミドの現実の付加率は、感光性樹脂(A)を構成するビニルアルコール重合単位当たり、0.05~25モル%であることが好ましい。0.05モル%よりも少ないと感光性樹脂の重合性が低下し、逆に25モル%よりも多くなると水溶性が乏しくなる。また、0.05~15モル%の場合、光硬化性と水溶性のバランスが最適な結果が得られる。

【0016】このようにして得られる感光性樹脂(A)を他の成分と共に水(E)もしくは水(E)と水性有機溶剤等の混合溶媒中に溶解、乳化、又は分散することにより、本発明の感光性樹脂組成物を調製できる。このように本発明の感光性樹脂組成物は水性化可能なものである。また感光性樹脂組成物を基材へ塗布した後予備乾燥皮膜を形成する過程において、感光性樹脂組成物の成分を各種有機溶剤に溶解もしくは分散させたものと比較して、有機溶剤の揮発を抑制し、有機溶剤に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題を低減することができるものである。なお、溶解、乳化、分散の方法は特に限定するものではなく、例えば他の成分中に、感光性樹脂(A)の水溶液を加えることによって溶解、乳化、分散させても良いし、感光性樹脂(A)の水溶液に他の成分を加えることによって溶解、乳化、分散させても良い。また溶解、乳化、分散に際しては、ホモミキサー、パイプラインホモミキサー、ビーズミル、ロールミル、ボールミル等の各種の攪拌機、混練機を用いることができる。

【0017】またこれらの感光性樹脂(A)の配合割合は、本発明の感光性樹脂組成物に用いる水(E)及び有機溶剤を除いた全成分中の合計量で0.1~50重量%であることが好ましいものであり、更に好ましくは1~30重量%である。配合割合が0.1重量%に満たない場合は、本発明の感光性樹脂組成物の水性化が困難となり、また50重量%を超える場合、本発明の感光性樹脂組成物の光重合反応による硬化後の硬化皮膜の耐水性が不足し易く、硬化皮膜の形成時に硬化皮膜の剥がれを生じ易い。また0.5重量%以上配合した場合には、特に水による現像が容易となる。

<(B) カルボキシル基を有し、希アルカリ水溶液に膨潤、分散又は溶解するバインダーポリマーであって、光反応可能なエチレン性不飽和基を有さないもの>本発明の感光性樹脂組成物は、カルボキシル基を有し、希アルカリ水溶液に膨潤、分散又は溶解するバインダーポリマーであって、光反応可能なエチレン性不飽和基を有さないもの(B)を含むものである。

【0018】このバインダーポリマー（B）は、分子中に充分なカルボキシル基を有するので、希アルカリ水溶液中で膨潤、分散又は溶解し得るものである。

【0019】このため、バインダーポリマー（B）を含んでなる本発明の感光性樹脂組成物は、上記水溶性の感光性樹脂成分（A）の存在と相俟って、それにより形成される皮膜が、露光前は水や希アルカリ水溶液で膨潤、分散又は溶解し得る。したがって、この感光性樹脂組成物は、形成された皮膜の選択的露光を行なった後、水又は希アルカリ水溶液による現像を行って、感光性樹脂組成物の非露光部分を洗い流すと共に、露光部分を残すことにより、画像形成を可能とすることができるものである。

【0020】また、上記の通り、本発明の感光性樹脂組成物は、（B）成分と共に、ポリビニルアルコール系の水溶性の感光性樹脂（A）を含むので、組成物を露光により光反応を起こさせて形成した硬化物は、アルカリ金属水酸化物等の水溶液又は過ヨウ素酸ソーダ等のポリビニルアルコール系感光剤用の剥離剤の何れかで剥離可能なものである。

【0021】また、バインダーポリマー（B）は、光反応可能なエチレン性不飽和基を有さないものである。ここで光反応可能なエチレン性不飽和基を含まないとは、バインダーポリマー（B）を合成する際に、光反応可能なエチレン性不飽和基を積極的には導入しないことを意味し、バインダーポリマー（B）をラジカル重合によって合成するに際して、ラジカル停止反応における不均化やその他の要因によって不可避的に生じるわずかなエチレン性不飽和結合の存在は許容されるものである。そのため本発明の感光性樹脂組成物をプリント配線板製造用フォトレジストインクとして用いる場合において、プリント配線板製造用基板に塗工された本発明の感光性樹脂組成物を露光硬化させる際に、バインダーポリマー（B）の様な高分子量の成分が僅かの露光によって光反応を生じて急激に分子量が増大することを防ぎ、選択的露光時における、露光部と未露光部分の境界面での僅かな光の漏れで硬化することを防いで、露光部と未露光部分の境界面における希アルカリ溶液に対する溶解性、膨潤性等を向上することができる。そのため、アートワークに忠実な、シャープなパターンを形成することができ、解像性を向上することができるものである。

【0022】また、バインダーポリマー（B）はそれ自体皮膜形成可能であることが望ましいものであり、このようなバインダーポリマー（B）と上記の感光性樹脂（A）を組み合わせた本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、感光性樹脂組成物の予備乾燥皮膜は表面粘着性が無くなり、フォトツールアートワーク等を直接貼付した場合でも、フォトツールアートワーク等に感光性樹脂組成物が付着して汚れるようなことがないものである。

【0023】ここで本発明の感光性樹脂組成物を希アルカリ水溶液で現像可能なものとし、また本発明の感光性樹脂組成物の硬化物をアルカリ水溶液で剥離可能なものとするためには、バインダーポリマー（B）の酸価は20～300mg KOH/gであることが好ましく、酸価が20mg KOH/gに満たない場合、希アルカリ溶液で短時間に現像することが困難となり、300mg KOH/gを超える場合には硬化物の希アルカリ溶液に対する耐性が低くなり過ぎて、良好なパターン形成が困難となる場合がある。また更に好ましくは、バインダーポリマー（B）の酸価を40～250mg KOH/gとするものであり、この場合は、短期間の現像が可能で、かつ特に良好なパターン形成が可能となり、また本発明の感光性樹脂組成物へバインダーポリマー（B）が乳化、分散されやすくなり、最適な結果が得られる。

【0024】また、バインダーポリマー（B）の重量平均分子量は4000～500000であることが好ましく、4000に満たない場合には、予備乾燥後の皮膜に粘着性が残りやすく、フォトツールアートワークを予備乾燥皮膜に直接貼りつけて露光した場合にはフォトツールアートワークの貼り跡が硬化皮膜に残ってしまう可能性があるものであり、また500000を超える場合には、現像性の低下を招き易い。またバインダーポリマー（B）の重量平均分子量が4000～300000であるときには、予備乾燥後の皮膜の粘着性が高くなる問題も生じず、また良好な感度及び現像性を得ることができる。更に、20000～300000である場合に、特に高い感度と解像性とを兼ね備えたものとなり最適な結果を生じる。

【0025】これらの性質は、本発明のインクをプリント配線板製造用のフォトエッチングレジストインク、画像形成可能なめっきレジストインク等として使用する場合に特に好適なものである。

【0026】また、バインダーポリマー（B）の配合量は本発明の感光性樹脂組成物から、水（E）及び有機溶剤を除外した全成分中で5重量%以上であることが好ましい。バインダーポリマー（B）の配合量が本発明の感光性樹脂組成物から、水及び有機溶剤を除外した全成分中で5重量%に満たない場合、予備乾燥後の皮膜に粘着性が残りやすく、フォトツールアートワークを予備乾燥皮膜に直接貼りつけて露光した場合にフォトツールアートワークの貼り跡が硬化皮膜に残ってしまう可能性がある。

【0027】上記のバインダーポリマー（B）としては、エチレン性不飽和单量体の重合体、共重合体に何らかの方法で、充分な量のカルボキシル基を導入してなるものを例示できる。具体的には、下記の（B1）乃至（B3）を示すことができる。

<（B1）1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和单量体（a）と、このエチレン性不飽和单量体

(a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体成分
(b) とかなる共重合成分を重合してなる共重合体>ここで、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(a)は、主として、共重合体生成物であるバインダーポリマー(B)中に充分なカルボキシル基を導入することにより、バインダーポリマー(B)を希アルカリ水溶液中で膨潤、分散もしくは溶解し得るものにするために用いられる。

【0028】このエチレン性不飽和単量体(a)としては(メタ)アクリル酸、ケイ皮酸等を例示できる。更に(a)成分としては、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸及びマレイン酸並びにこれらの無水物、或いはこれらと飽和アルコールとの部分エステルを例示できる。これらのものは単独で又は複数種を適宜組み合わせて用いることができる。

【0029】エチレン性不飽和単量体成分(a)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体成分(b)としては、例えば(メタ)アクリル酸エステル系不飽和単量体として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリストル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の直鎖、分岐或は脂環族の(メタ)アクリル酸エステル、及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレンギリコールモノ(メタ)アクリレート等のエチレンギリコールエステル系(メタ)アクリレート及び同様なプロピングリコール系(メタ)アクリレート、ブチレンギリコール系モノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等、及びベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族系の(メタ)アクリレート、並びに(メタ)アクリルアミド系不飽和単量体として(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-*t*-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-*t*-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等、並びにスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルエーテル等を挙げることができる。

【0030】更に、(a)成分と共に重合可能なエチレン性不飽和単量体成分(b)としては、更に上記以外のものとして、例えばN-フェニルマレイミド、N-シクロ

ヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類等、ビニルビロリドン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル等を挙げることができる。これらのものは、単独で又は複数種組み合わせて用いることができる。

【0031】上記のような不飽和単量体(a)及び(b)としては、共に室温で液体又は固体のものののみを選択して用いると、不飽和単量体(a)及び(b)を混合し、反応させる処理を、容易に行うことができて、取り扱い性を向上することができるものであり、また常圧下で容易に、かつ自由な共重合組成で重合可能なものであるため、好ましものである。

【0032】またバインダーポリマー(B1)として、特に好ましいものは共重合体成分として(メタ)アクリル酸エステル系不飽和単量体と(メタ)アクリル酸とを主成分とすると共に、(メタ)アクリル酸エステル系不飽和単量体と(メタ)アクリル酸との配合割合を、バインダーポリマー(B1)の酸価が所望のものになるようにしてなる共重合体、或いは共重合体成分として(メタ)アクリアミド系不飽和単量体と(メタ)アクリル酸とを主成分とすると共に、(メタ)アクリアミド系不飽和単量体と(メタ)アクリル酸との配合割合を、バインダーポリマー(B1)の酸価が所望のものになるようにしてなる共重合体であり、この場合、所望の酸化や重合度を有するバインダーポリマー(B1)を容易に合成することが可能なものである。

【0033】また、共重合体成分としてマレイン酸若くはその誘導体とスチレンとを主成分としてなる共重合体もバインダーポリマー(B1)として特に好ましいものであり、この場合も、所望の酸化や重合度を有するバインダーポリマー(B1)を容易に合成することが可能なものである。

【0034】これらの単量体成分を用いて共重合体を得る方法は、特に限定されるものではなく、溶液重合、乳化重合、分散重合等の一般的な重合方法を用いることができる。また、溶液重合、乳化重合等の場合には、共重合体樹脂を取り出すことなく溶液又はエマルジョンのまま、本発明の組成物のために配合してもよい。

【0035】なお、マレイン酸の部分エステルとスチレンとを共重合成分として含む共重合体は、これらの共重合成分或いはこれらの共重合成分と他の共重合成分を重合することにより直接得ることもできるが、あらかじめスチレンと無水マレイン酸を共重合成分として含む重合体を得た後、飽和アルコール、特に飽和モノアルコールを付加することによって、所望の酸化を有するバインダーポリマー(B1)を得るようにしててもよい。

【0036】エチレン性不飽和単量体の重合体或いは共重合体に何らかの方法で、充分な量のカルボキシル基を導入してなるものの具体例としては、下記の(B2)を挙げることができる。

50 <(B2) ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和单

量体を重合成分として含む重合体或いは共重合体に、多塩基酸無水物を付加してなるもの>ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和单量体の例としては、ヒドロキシリル(メタ)アクリレート、エトキシリル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のエチレングリコールエステル系(メタ)アクリレート及び同様なプロピレングリコール系(メタ)アクリレート、ブチレングリコール系モノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができ、これらのものは、単独で又は複数種組み合わせて用いることができる。また、これらヒドロキシリル基を有するエチレン性不飽和单量体とともに、これらと共に重合可能な他のエチレン性不飽和单量体を共重合してもよい。

【0037】ここで重合方法は特に限定されるものではなく、溶液重合、乳化重合、分散重合等の一般的な重合方法を用いることができる。

【0038】多塩基酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の後述する(d1)の合成に用いられるものを使用可能であり、これらのものは、単独で又は複数種組み合わせて用いることができる。また、重合体或いは共重合体と多塩基酸無水物との付加も公知の方法により可能である。

【0039】エチレン性不飽和单量体の重合体或いは共重合体に何らかの方法で、充分な量のカルボキシル基を導入してなるものの具体例としてはさらに、下記の(B3)を挙げることができる。

<(B3)エポキシ基を有するエチレン性不飽和单量体を重合単位として含む重合体又は共重合体に饱和モノカルボン酸及び多塩基酸無水物を反応させて得られるもの>このエポキシ基を有するエチレン性不飽和单量体としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル(メタ)アクリレート類、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類等が挙げられる。これらのものは、単独又は二種以上を適宜組み合わせて用いることができる。また、これらエポキシ基を有するエチレン性不飽和单量体とともに、これらと共に重合可能な他のエチレン性不飽和单量体を共重合してもよい。

【0040】ここで重合方法は、特に限定されるものではなく、溶液重合、乳化重合、分散重合等の一般的な重合方法を用いることができる。

【0041】また饱和モノカルボン酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、乳酸等を挙げることができ、これらのものは单独又は二種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

【0042】また、多塩基酸無水物としては、例えば無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の後述する(d1)の合成に用いられるものを使用可能であり、これらのものは、単独で又は複数種組み合わせて用いることができる。

【0043】また、饱和モノカルボン酸及び多塩基酸無水物の付加も公知の方法により可能である。

【0044】なお、上記のような各種のバインダーポリマー(B)は、カルボキシル基の一部もしくは全部が、アルカノールアミン等の有機の塩基性化合物、アンモニア等によって中和されていても良い。

<(C)光重合開始剤>本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤(C)を含むものである。この光重合開始剤(C)としては、極性溶媒溶解性のもの、或いは非溶解性のもののいずれも使用することが可能である。例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイシンエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-ブロボキシチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類やキサントン類、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オノン、2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-4-ブタノン-1,4,4'-ビス-ジエチルアミノベンゾフェノン等の窒素原子を含むもの、並びに2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等、並びに、レーザーによる直接描画用として例えばビス(カ⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のメタロセン類が挙げられ、これらの光重合開始剤(C)は各々単独で又は二以上のものを適宜互いに組み合わせて配合されたものを用いることができる。またこれらの光重合開始剤(C)は、安息香酸系又はp-ジメチルアミノ安息香酸

20 <(C)光重合開始剤>本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤(C)を含むものである。この光重合開始剤(C)としては、極性溶媒溶解性のもの、或いは非溶解性のもののいずれも使用することが可能である。例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイシンエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-ブロ

30 ボキシチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(tert-ブチルペルオキシカルボニル)ベ

36 ソフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類やキサントン類、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オノン、2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-4-ブタノン-1,4,4'-ビス-ジエチルアミノベンゾフェノン等の窒素原子を含むもの、並びに2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等、並びに、レーザーによる直接描画用として例えばビ

40 斯(カ⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のメタロセン類が挙げられ、これらの光重合開始剤(C)は各々単独で又は二以上のものを適宜互いに組み合わせて配合されたものを用いることができる。またこれらの光重合開始剤

46 (C)は、安息香酸系又はp-ジメチルアミノ安息香酸

11

エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用しても良い。

【0045】この光重合開始剤(C)の配合量は、本発明の感光性樹脂組成物から、水及び有機溶剤を除外した全成分中で0.1~20重量%であることが望ましい。

0.1重量%に満たない場合は、本発明の感光性樹脂組成物に十分な光硬化性を与えることが難しく、また、20重量%を越えて配合しても、光硬化性をより向上させることに寄与しない。

<(D)光重合可能なエチレン性不飽和单量体>本発明の感光性樹脂組成物には、光重合可能なエチレン性不飽和单量体(D)が配合される。

【0046】光重合可能なエチレン性不飽和单量体

(D)は、本発明の感光性樹脂組成物に充分な光反応性を付与し、選択的露光により画像形成可能なものとするものである。

【0047】この光重合可能なエチレン性不飽和单量体

(D)としては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレンジリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシエトキシ]フェニル)プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシ・ジエトキシ]フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジシクロペニテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、1-メトキシシクロドデカジエニル(メタ)アクリレート、β-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、β-(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネット、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジエボキシアクリル酸付加物、(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-メチロール(メタ)

12

アクリルアミド、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-メタクリロイルオキシ・ポリエトキシフェニル]プロパン等を挙げることができる。これらの化合物は単独又は二種以上を適宜組み合わせて用いることができるものである。

【0048】また光重合可能なエチレン性不飽和单量体(D)としては、下記の(d)を含むものを用いることができる。

<(d)分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物>光重合可能なエチレン性不飽和单量体(D)の一部又は全部として、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物(d)を含むものを用いると、分子中にカルボキシル基を有する化合物(d)の、本発明の感光性樹脂組成物中における配合割合を適宜調節することにより、本発明の感光性樹脂組成物の希アルカリ水溶液に対する溶解性の調整が容易となる。この化合物(d)を使用する場合には、好ましくは光重合可能なエチレン性不飽和单量体(D)全量に対して1~50重量%となるように配合することが好ましいものである。

【0049】この化合物(d)としては特に限定はされないが、例えば、分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物である化合物(d1)や、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を各1個のみ有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物(d2)を挙げができる。

<(d1)分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物>化合物(d)として、部分エステル化物(d1)を用いる場合、その製造方法は公知であり、例えば、二塩基酸、三塩基酸等の無水物と分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物とを、必要に応じて触媒を用い、加熱反応させることによって得られる。この反応は、モノエステル化で留めることができるものである。

【0050】上記の二塩基酸、三塩基酸等の無水物としては、例えばコハク酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナジック酸、メチルナジック酸、ドテシルコハク酸、クロレンディック酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメート)、ポリアゼライン酸、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、3-エチルテトラヒドロフタル酸、4-エチルテトラヒドロフタル酸、3-ブロビルテトラヒドロフタル酸、4-プロピルテトラヒド

ロフタル酸、3-ブチルテトラヒドロフタル酸、4-ブチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3-エチルヘキサヒドロフタル酸、4-エチルヘキサヒドロフタル酸、3-プロピルヘキサヒドロフタル酸、4-ブロピルヘキサヒドロフタル酸、3-ブチルヘキサヒドロフタル酸、4-ブチルヘキサヒドロフタル酸等の多価カルボン酸に対応する無水物等を挙げることができる。これらの酸無水物は単独又は二種以上を適宜組み合わせて用いることができるものである。

【0051】また分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等との反応物、ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらのものは、単独又は二種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

<(d2)>エポキシ基及びエチレン性不飽和基を各1個のみ有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物>化合物(d)として、部分エステル化物(d2)を用いる場合、この化合物の製造方法は公知であり、例えばエポキシ基及びエチレン性不飽和基を各1個のみ有するエチレン性不飽和化合物と二塩基酸、三塩基酸等の酸無水物とを、必要に応じ触媒を用い、加熱反応させることによって得られる。この反応は、モノエステル化で留めることができ望ましい。

【0052】このエポキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和化合物としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、2-メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル(メタ)アクリレート類、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類等が挙げられる。これらのものは、単独又は二種以上を適宜組み合わせて用いることができる。また多価カルボン酸としては、化合物(d1)の製造に用いる上記酸無水物に対応するものを用いることができる。

【0053】上記に示したような光重合可能なエチレン性不飽和单量体(D)は、上記感光性樹脂(A)と共に用いられることにより、本発明の感光性樹脂組成物の光反応性を高めることができる。

【0054】光重合可能なエチレン性不飽和单量体(D)の配合割合は、本発明の感光性樹脂組成物から水及び有機溶剤を除外した全成分に対して、0.05~7.5重量%であることが望ましい。0.05%に満たないと、硬化被膜の強度が充分なものとならない恐れがあり、7.5重量%を超えると、本発明の感光性樹脂組成物

の予備乾燥後の皮膜の表面粘着性が強くなり、フォトツールアートワーク等を直接貼付した場合に、汚れを生じ易くなる。特に1.0~5.0重量%の場合、硬化被膜強度が良好であると共に、表面の粘着性も低いので更に好ましいものである。

<(E)>水>本発明の感光性樹脂組成物は水(E)を必須の媒体としている。その配合割合は本発明の感光性樹脂組成物全成分に対して10~97重量%であることが望ましい。配合割合が10重量%未満の場合、インクの流動性が不充分となり、塗布性等を良好なものとするのが困難であり、また97重量%を超えると本発明の感光性樹脂組成物を基材面に塗布した際の塗布皮膜が薄くなりすぎ、エッティングレジストインク、めっきレジストインク、ソルダーレジストインク等として充分な性能を発揮できなくなり好ましくない。

【0055】また、任意成分として有機溶剤等の媒体を配合することもでき、具体的には、水に易溶性の溶剤のみならず、難溶性、非溶性の有機溶剤を用いることができる。これら有機溶剤の例としてはエタノール、プロパノール、2-ブロパノール、ブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ダイアセトンアルコール等の直鎖、分岐、2級或いは多価のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール

モノブチルエーテル等のエチレングリコールアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピ

レングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジアルキルグリコールエーテル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、スワゾールシリーズ(丸善石油化学社製)、ソルベッソシリーズ(エクソン・ケミカル社製)等の石油系芳香族系混合溶剤、もしくはn-ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン

15

等が挙げられる。これらの媒体は、各々単独で又は二以上のものを適宜互いに組み合わせて配合される。

【0056】また、本発明のフォトレジストインクには、光反応可能な基導入された高分子化合物として、例えばエチレン性不飽和基を導入してなる(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エスチル(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸エスチル共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸ー(メタ)アクリル酸エスチル共重合体及びスチレンーマレイン酸樹脂等の重合体等、並びに(メタ)アクリル酸を付加してなるビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールボラック型エポキシ樹脂、クレゾールボラック型エポキシ樹脂及び脂環型エポキシ樹脂、或はこれらにさらに飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物を付加したもの等、或いはこれらのエマルジョンを加えることができる。

【0057】さらに、本発明の水又は希アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物には、印刷適性を調節する等の目的で、必要に応じてシリコーン、(メタ)アクリレート共重合体、フッ素系界面活性剤等のレベリング剤、アエロジル等のチクソトロピー剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等の重合禁止剤、ハレーション防止剤、難燃剤、耐めっき性向上剤、消泡剤、酸化防止剤、顔料潤滑剤、有機もしくは無機の顔料及び染料、天然もしくは合成ゴムの粉末等の各種添加剤、並びに分散安定性を向上させるための界面活性剤や高分子分散剤等をさらに加えて良い。

【0058】本発明の感光性樹脂組成物の調製方法は特に限定されず、各成分を公知の方法を用いて混合することができる。例えば、他の配合成分中に、感光性樹脂(A)の水溶液を加えることによって混合、分散等させても良いし、感光性樹脂(A)の水溶液に他の配合成分を加えることによって混合、分散等させても良い。この分散、混合に際しては、ホモミキサー、パイプラインホモミキサー、ビーズミル、ロールミル、ボールミル等各種の攪拌機、混練機を用いることもできる。

【0059】上記のように本発明の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂(A)を用いて他の成分を水もしくは水と水性有機溶剤等の混合溶媒中に溶解、乳化又は分散することができて水性化可能なものであり、この感光性樹脂組成物を露光硬化させた後に非露光部分を水又は希アルカリ水溶液で除去することができるものであって、現像時に有機溶剤を使用する必要がなく、また感光性樹脂組成物を基材へ塗布した後予備乾燥皮膜を形成する過程において、感光性樹脂組成物からの有機溶剤の揮発を抑制することができ、有機溶剤に起因する労働安全性、環境汚染、火災等の問題を低減することができるものである。またこの感光性樹脂組成物の光重合反応により生成する硬化皮膜は皮膜硬度が高く、基材に対する密着性が

16

良好であり、またエッチング液、めっき液等に対する耐水性及び耐熱性に優れたものとすることができる。またこの感光性樹脂組成物の硬化物は、過ヨウ素酸ソーダ等或いはアルカリ金属水酸化物等の水溶液の何れかにより剥離することも可能なものである。従って本発明の感光性樹脂組成物は、エッチングレジストインク、めっきレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインクや、グラビアロール蝕刻用フォトレジストインク、スクリーン印刷版製造用感光性組成物、カラーフィルタ画面素製造用インク、カラーフィルタ保護膜製造用インク等として最適なものである。

【0060】本発明の感光性樹脂組成物を用い、基板上にパターンを形成する方法としては、現像法を用いることができる。本発明の感光性樹脂組成物を用いて現像法により基材上にパターンを形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下のような方法を探ることができる。

・塗布工程

20 基材上に感光性樹脂組成物を浸漬法、スプレー塗装、スピンドル法、ロール塗装、カーテンフロー塗装又はスクリーン印刷法等により塗布する。ここで本発明の感光性樹脂組成物をプリント配線板製造用インクとして用いる場合には、基材として銅張積層板等のプリント配線板製造用基板等が用いられる。

・予備乾燥工程

上記の感光性樹脂組成物を、熱風加熱、電磁誘導加熱、ホットプレス或いは遠赤外線乾燥等を用いて乾燥させ、予備乾燥皮膜を形成する。

30 ・露光工程

フォトツールアートワークを上記の予備乾燥した感光性樹脂組成物の塗膜表面に直接又は間接的に当てがい、タンクステンランプ、ケミカルランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ等を用いて紫外線を照射して塗膜表面が選択的に露光される。また、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンレーザー、YAGレーザー等を用いたレーザ直接描画法によって露光しても良い。

・現像工程

40 本発明の感光性樹脂組成物は露光工程の後、水もしくは希アルカリ溶液にて非露光部を洗浄除去することにより現像することが可能である。

【0061】ここで、水による場合はその温度は特に限定はされないが常温もしくは温水によるのが好ましい。

【0062】また希アルカリ溶液にて現像を行う場合には、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等の水酸化アルカリ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリの水溶液等を用いることができる。

50 【0063】また水もしくは希アルカリ溶液としては、

その溶媒として水単独のみならず、例えば水とアルコール系等の親水性のある有機溶媒を混合したものを用いることも可能である。

・エッチング、めっき工程

本発明の感光性樹脂組成物をプリント配線板のエッティングレジスト又はめっきレジストとして用いる場合には、例えば、上記の現像法によってプリント配線板製造用基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、露出している基板の表面を、エッチング、めっき等の公知の方法で処理する方法等が挙げられる。

【0064】エッチングを行う場合は、基板上の導電性層の種類に応じて選択されたエッチング剤を用いることができる。例えば、塩化第二銅などの酸性エッチング液、アンモニア系エッチング液等を用いて行うことができる。

【0065】まためっきを行う場合には、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローーはんだめっき等のはんだめっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ソフト金めっき、ハーダ金めっき等の金めっき等を行うことができる。

・剥離工程

本発明の感光性樹脂組成物は、ソルダーレジスト、マーキングインクとして用いる場合、その硬化物を残存させて用いることもできるが、エッティングレジスト又はめっきレジスト等として用いる場合には、その硬化物を最終的に剥離することもできる。ここで硬化物は硬化物中の感光性樹脂(A)由来部分を過ヨウ素酸ソーダ、次亜塩素酸ソーダ等で分解することにより剥離できる。

【0066】また、上記現像工程に用いるアルカリ溶液により剥離することもでき、この場合には現像に用いたものよりさらに強アルカリ性の溶液を用いることが好ましい。

【0067】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量基準である。また、「重量平均分子量」は、下記測定条件に基づきGPC(ゲル・パーミテーション・クロマトグラフィー)により測定されたものである。

【GPC測定法】各試料を固型分について10mg/mlとなる様にTHF(テトラヒドロフラン)溶液を調製し、各々インジェクション量100μlにて測定した。

・測定条件

GPC測定装置：昭和電工社製、商品名「SHODEX SYSTEM 11」

カラム：昭和電工社製、商品名「SHODEX KF-800P」、「SHODEX KF-805」、「SHODEX KF-803」及び「SHODEX KF-801」の4本直列

移動層 : THF

流量 : 1ミリリットル/分

カラム温度 : 45°C

検出器 : RI

換算 : ポリスチレン

〔合成例1〕部分ケン化ポリ酢酸ビニル(重合度1700、ケン化度88モル%、日本合成化学工業(株)製、商品名「ゴーセノールGH-17」)200gを水1000gに溶解した。この水溶液にN-メチロールアクリルアミド40gを溶解し、0.1%メキシハイドロキノン水溶液2g、85%リン酸3gを添加後、60°Cで20時間反応させた。反応終了後、5%カセイソーダで中和し、さらに水にて溶液の総量を1500gとなるように調整し、ポリビニルアルコール系重合体のN-メチロールアクリルアミド付加物(感光性樹脂(A)に相当)の水溶液(N-1)を得た。

〔合成例2〕酢酸ビニル重合体-不飽和カルボン酸Na共重合体部分ケン化物(重合度1800、ケン化度88モル%、(株)クラレ製、商品名「ポバールKL318」)に200gを水1000gに溶解した。この水溶液にN-メチロールアクリルアミド60gを溶解し、

0.1%メキシハイドロキノン水溶液2g、85%リン酸3gを添加後、80°Cで5時間反応した。反応終了後、5%カセイソーダで中和し、さらに水にて溶液の総量を1625gとなるように調整し、ポリビニルアルコール系重合体のN-メチロールアクリルアミド付加物(感光性樹脂(A)に相当)の水溶液(N-2)を得た。

〔合成例3〕還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸20部、メチルメタクリレート80部、メチルエチルケトン100部、アゾビスイソブチロニトリル1部を加え、窒素気流下に加熱し、75°Cにおいて5時間重合を行ない、50%バインダーポリマー溶液(P-1)(バインダーポリマー(B1)に相当するアクリル酸エステル系共重合体の溶液)を得た。得られたバインダーポリマーの重量平均分子量は110000、酸価は130mgKOH/gであった。

〔合成例4〕スチレン-無水マレイン酸共重合体(エルフアトケム社製、商品名「SMA-1000A」)150部をメチルエチルケトン152部に加熱溶解したものに、空気を吹き込みながら、攪拌下にn-ブチルアルコール56部、ハイドロキノン0.1部、ジメチルベンジルアミン3.0部を加え、常法により80°Cで24時間反応させ、57%溶液(P-2)(バインダーポリマー(B1)に相当するスチレン-マレイン酸エステル系共重合体の溶液)を得た。得られたバインダーポリマーの重量平均分子量は7400、酸価は203mgKOH/gであった。

〔合成例5〕還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管

及び搅拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、ヒドロキシエチルメタクリレート25部、メチルメタクリレート75部、メチルエチルケトン100部、ラウリルメルカブタン0.5部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱し、75°Cにおいて5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

【0068】上記50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、メチルエチルケトン25部、テトラヒドロ無水フタル酸20部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80°Cで空気を吹き込みながら10時間付加反応を行い、50%バインダーポリマー溶液(P-3)(バインダーポリマー(B2)の溶液に相当)を得た。

【0069】得られたバインダーポリマーの重量平均分子量は20000、酸価は61mgKOH/gであった。

【合成例6】還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び搅拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシルメタクリレート70部、メチルメタクリレート10部、tert-ブチルメタクリレート20部、メチルエチルケトン100部、ラウリルメルカブタン0.5部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱し、75°Cにおいて5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

【0070】上記50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、プロピオニ酸39部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80°Cで空気を吹き込みながら24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸38部及びメチルエチルケトン77部を加えて80°Cで10時間反応させ、50%バインダーポリマー溶液(P-4)(バインダーポリマー(B3)の溶液に相当)を得た。

【0071】得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は21000、酸価は79mgKOH/gであった。

【合成例7】還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び搅拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸20部、メチルメタクリレート80部、カルビトールアセテート100部、アゾビスイソブチロニトリル1部を加え、窒素気流下に加熱し、80°Cにおいて5時間重合を行ない、50%バインダーポリマー溶液(P-5)(バインダーポリマー(B1)に相当するアクリル酸エステル系共重合体の溶液)を得た。得られたバインダーポリマーの重量平均分子量は95000、酸価は130

mgKOH/gであった。

【合成例8】ステレン-無水マレイン酸共重合体(エルファトケム社製、商品名「SMA-1000A」)150部をカルビトールアセテート152部に加熱溶解したものに、空気を吹き込みながら、搅拌下にn-ブチルアルコール56部、ハイドロキノン0.1部、ジメチルベンジルアミン3.0部を加え、常法により80°Cで24時間反応させ、57%溶液(P-6)(バインダーポリマー(B1)に相当するステレン-マレイン酸エステル系共重合体の溶液)を得た。得られたバインダーポリマーの重量平均分子量は7400、酸価は203mgKOH/gであった。

【合成例9】還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び搅拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシルメタクリレート70部、tert-ブチルメタクリレート30部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカブタン0.3部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱し、80°Cにおいて5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

【0072】上記50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.4部を加え、105°Cで24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸31部及びカルビトールアセテート68部を加えて100°Cで3時間反応させ50%感光性プレポリマー溶液(P'-1)を得た。

【0073】得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は18000、酸価は67mgKOH/gであった。

【実施例1~4、7~10、13~16、19~22】各成分を表1、2に示すような組成に調製したものを搅拌混合した後、ホモミキサーで充分に分散し、更に減圧下で、空気を吹き込みながら有機溶剤成分を留去することにより水性のフォトレジストインクを調製した。

【実施例5、6、11、12、17、18、23、24】各成分を表1、2に示すような組成に調製したものを搅拌混合した後、ホモミキサーで充分に分散することにより水性のフォトレジストインクを調製した。

【比較例1、2】各成分を表2に示すような組成に調製したものを、三本ロールにて充分混練しフォトレジストインクを調製した。

【0074】

【表1】

配合量・重量部		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	感光性樹脂水溶液 (N-1) (N-2)	250 250	250 250	250 250	250 250	250 250			230 230	230 230	230 230	230 230	230 230	250
	50%バインダーポリマー溶液(P-1) 57%バインダーポリマー溶液(P-2) 50%バインダーポリマー溶液(P-3) 50%バインダーポリマー溶液(P-4) 50%バインダーポリマー溶液(P-5) 57%バインダーポリマー溶液(P-6)	400 350						400 350						400
	50%感光性プレポリマー溶液(P'-1)													
	光重合可能なエチレン性不飽和单量体	アロニックス M-309 *1 アロニックス M-101 *2 ライトアクリレートHOA-HH *3	50 30 40	50 40 40										
	光重合開始剤	イルガキュア 907 *4 カヤキュア-DETX *5	30 5											
	染料等	ピクトリアブルー-BOH *6 ハイドロキノン ジアンシアミド	5 2 0.5											
	水		200 200	200 200	200 200			50 200	200 200	200 200	200 200		50 200	

【0075】

* * 【表2】

配合量・重量部		実施例												比較例	
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	1	2	
	感光性樹脂水溶液 (N-1) (N-2)	250 250	250 250	250 250	250 250			230 230	230 230	230 230	230 230				
	50%バインダーポリマー溶液(P-1) 57%バインダーポリマー溶液(P-2) 50%バインダーポリマー溶液(P-3) 50%バインダーポリマー溶液(P-4) 50%バインダーポリマー溶液(P-5) 57%バインダーポリマー溶液(P-6)					400 350			350 400						
	50%感光性プレポリマー溶液(P'-1)														400
	光重合可能なエチレン性不飽和单量体	アロニックス M-309 *1 アロニックス M-101 *2 ライトアクリレートHOA-HH *3	50 80 80												
	光重合開始剤	イルガキュア 907 *4 カヤキュア-DETX *5	30 5												
	染料等	ピクトリアブルー-BOH *6 ハイドロキノン ジアンシアミド	5 2 0.5												
	水		200 200	200 200			50 200	200 200	200 200	200 200		50 200			

ここで表中において、

(*)1 「アロニックスM-309」は、東亞合成化学工業(株)製のトリメチロールプロパントリアクリレート(エチレン性不饱和单量体(D))の商品名である。

【0076】(*)2 「アロニックスM-101」は、東亞合成化学工業(株)製のフェノール変性单官能アクリレート(エチレン性不饱和单量体(D))の商品名である。

【0077】(*)3 「ライトアクリレートHOA-HH」は、共栄社油脂化学工業(株)製の2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸(部分エステル化物(d1))の商品名である。

【0078】(*)4 「イルガキュア-907」は、チバ・ガイギー(株)製の光重合開始剤の商品名である。

【0079】(*)5 「カヤキュア-DETX」は、日※50

※本化薬(株)製の光重合開始剤の商品名である。

【0080】(*)6 「ピクトリアピュアブルー-BOH」は、保土ヶ谷化学工業(株)製の有機染料の商品名である。

40 【0081】上記の実施例1乃至24に示す水性のフォトレジストインク及び比較例1及び2のフォトレジストインクについて、下記に示すような評価試験を行なった。

〔評価試験〕

〈塗布工程〉

[1] 予備乾燥皮膜の膜厚測定

全ての実施例及び比較例のフォトレジストインクを、基材厚1.6mm、銅箔厚35μmのFR-4両面銅張積層板(住友ベークライト(株)社製、商品名「ELC-4762」)に縦型ロールコーティング(株)ファーネス

社製)を用いて両面に塗布し、熱風対流式乾燥機にて80°Cの温度で、15分乾燥させた後、室温まで冷却した。このとき得られた予備乾燥皮膜の膜厚を測定した。

〈露光・現像工程〉

[2] 予備乾燥皮膜の表面粘着性

[1]の操作に統いて、全ての実施例及び比較例について、予備乾燥皮膜が形成された積層板に配線パターンを描いたフォトツールアートワークを両面から直接貼付し、超高压水銀灯を有する両面同時露光機((株)オーク製作所製、商品名「オークHMW-201GX」)を用いて積算光量200mJ/cm²になるように露光し、露光後において、フォトツールアートワークを予備乾燥皮膜上からの剥離させる際の予備乾燥皮膜上の張り跡の有無を観察すると共に、フォトツールアートワークの予備乾燥皮膜上からの剥離容易性を評価し、予備乾燥皮膜の粘着性が小さいために張り跡が無く、フォトツールアートワークが容易に剥離できたものを「良好」として評価した。

[3] 現像性

[2]の操作に統いて、全ての実施例及び比較例について、それぞれ下記(i)、(ii)の2条件を用いて現像性の評価を行った。

【0082】(i) 30°C、1重量%炭酸ソーダ水溶液を、スプレー圧1.5kg/cm²で1分間吹きつけて未露光部分を除去して現像した。

【0083】(ii) 30°Cの水をスプレー圧1.5kg/cm²で3分間吹きつけて未露光部分を除去して現像した。

【0084】上記(i)及び(ii)について、現像性を目視で観察し、硬化皮膜が形成された露光部分が残存すると共に未露光部分が除去され、現像残りの全く無いものを「○」と判定した。また未露光部分と露光部の境目のラインにわずかにギザが確認されたものを「○」として評価した。また露光部分と未露光部分が共に除去不能であったものを「×」として評価した。

[4] 粘着テープ剥離試験による密着性の評価
得られたレジストの基材に対する密着性を確認するため、硬化皮膜の、JIS D 0202-1988の4.15に準拠したクロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験を行い、分母に有効面に形成した基盤目の数、分子にそれに対する完全に剥がれないで残った基盤目の数を表して評価した。

〈エッティング工程〉

[5] 耐エッティング液性(酸性の水溶液に対する耐水性)

[3]の現像処理の後、40重量%塩化第2鉄溶液で45°C、240秒エッティングを行い、硬化皮膜の剥がれの有無を観察し、剥がれの無いものを「良好」として評価した。

[6] 硬化皮膜の皮膜剥離性

[5]の操作に統いて、

(i) 実施例1乃至6、13乃至18、並びに比較例1及び2について、45°C、3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2kg/cm²で吹きつけてレジストを剥離除去した場合の硬化皮膜の剥離を観察した。

【0085】(ii) 実施例7乃至12、19乃至24、並びに比較例1及び2について、20°C、3%過ヨウ素酸水溶液に2分間浸漬後、スプレー圧2kg/cm²で吹きつけてレジストを剥離除去した場合の硬化皮膜の剥離を観察した。

【0086】上記(i)及び(ii)につき、硬化皮膜が完全に剥離されるのに要する時間を測定した。また剥離することができなかったものを「不可」として評価した。

[7] エッティング性の評価

[6]により硬化皮膜が剥離された積層板上に形成された導体パターンに、断線、欠線、線細り、ピンホール、ラインキザ(導体の直線パターンの直線性不良)及びエッティングのめぐら等がないものを「良好」として評価した。

〈めっき工程〉

[8] 耐めっき液性

[3] の現像処理の後、

・脱脂(メルテックス(株)製、商品名「PC-455」の薬剤の25重量%水溶液に30°Cで5分間浸漬)

・水洗

・ソフトエッティング(過硫酸アンモニウムタイプソフトエッティング剤(三菱ガス化学(株)社製、商品名「NPE-300」)20重量%水溶液に室温で2分浸漬)

・水洗

・硫酸洗浄(10重量%硫酸に室温で1分間浸漬)
の工程を経た後、ニッケルめっき浴(硫酸ニッケル300g、塩化ニッケル40g、硼酸40g、水620g)に入れ、ニッケルめっきを45°C、1.5A/dm²で10分間行った。ニッケルめっき終了後直ちに水洗し、続いて、金めっき浴(日本高純度化学(株)製、商品名「オーロブライトHS-2」)を用いて、液温40°C、1.0A/dm²で10分間金めっきを行った。

【0087】以上の工程の間ににおける、硬化皮膜の剥がれの有無を観察し、剥がれの無いものを「良好」として評価した。

[9] めっき終了後の硬化皮膜の粘着テープ剥離試験

[8]の操作の後、水洗、乾燥を行い、乾燥後の硬化皮膜について、JIS D 0202-1988の4.15に準拠したクロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験を行い、分母に有効面に形成した基盤目の数、分子にそれに対する完全に剥がれないで残った基盤目を表して評価した。

[10] めっき性評価

50 続いて、実施例1乃至30、比較例1及び2について、

25

45°Cの3%水酸化ナトリウム水溶液を、スプレー圧2 kg/cm²で吹きつけてレジストを剥離除去した後、拡大鏡で目視観察し、めっき性が良好で、めっきもぐりの無いものを「良好」として評価した。

[11] アルカリエッティング後の金の導体パターンの評価

* 続いて、アルカリエッティングを行い、銅を剥離した後のラインキザ（金の直線パターンの直線性不良）を光学顕微鏡にて確認し、凹部と凸部の幅の差を測定した。

【0088】以上の結果を表3乃至5に示す。

【0089】

* 【表3】

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
露光・現像工程	予備乾燥皮膜の膜厚	15	15	15	15	17	17	16	16	16
	予備乾燥皮膜の表面粘着性	良好								
	現像性(Ⅰ)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	現像性(Ⅱ)	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	粘着テープ剥離試験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
エンジニアリング工程	耐エッティング液性	良好								
	硬化皮膜の皮膜剥離性(Ⅰ)(秒)	14	10	24	18	14	10			
	硬化皮膜の皮膜剥離性(Ⅱ)(秒)							145	110	180
	エッティング性	良好								
メッキ工程	耐めっき液性	良好								
	粘着テープ剥離試験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	めっき性	良好								
	導体パターン評価	1μm以下								

【0090】

※ ※ 【表4】

		実施例								
		10	11	12	13	14	15	16	17	18
露光・現像工程	予備乾燥皮膜の膜厚	16	18	18	15	15	15	15	17	17
	予備乾燥皮膜の表面粘着性	良好								
	現像性(Ⅰ)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	現像性(Ⅱ)	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○
	粘着テープ剥離試験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
エンジニアリング工程	耐エッティング液性	良好								
	硬化皮膜の皮膜剥離性(Ⅰ)(秒)				24	17	38	31	24	16
	硬化皮膜の皮膜剥離性(Ⅱ)(秒)	180	140	110						
	エッティング性	良好								
メッキ工程	耐めっき液性	良好								
	粘着テープ剥離試験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	めっき性	良好								
	導体パターン評価	1μm以下								

【0091】

★ ★ 【表5】

	実験例						比較例	
	19	20	21	22	23	24	1	2
露光・現像工程	予備乾燥皮膜の膜厚	15	15	15	15	17	17	15
	予備乾燥皮膜の表面粘着性	良好						
	現像性(Ⅰ)	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	現像性(Ⅱ)	◎	◎	◎	◎	○	不可	不可
	粘着テープ剥離試験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
エッチング工程	耐エッティング液性	良好						
	硬化皮膜の皮膚刺激性(Ⅰ)(秒)						40	65
	硬化皮膜の皮膚刺激性(Ⅱ)(秒)	145	110	180	180	140	110	不可
	エッティング性	良好						
メンテナンス工程	固めき性液性	良好						
	粘着テープ剥離試験	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	めっき性	良好						
	導体パターン評価	1μm以下						

表1乃至5から明らかなように、水性化可能ではない比較例1、2のものでは、希アルカリ水溶液では現像できたものの、水では現像できなかつたのに対し、水性化可能な実施例の全てのものでは、水と希アルカリ水溶液の双方によって現像可能することができた。また実施例のすべてのものにおいて、希アルカリ水溶液での現像性が比較例1、2のものよりも向上した。また特にバインダーポリマー(B)として、数平均分子量が20000～300000のものを用いた実施例1～5、7～11、13～17、19～23では、現像性が特に向上した。

【0092】また比較例1、2では硬化皮膜が過ヨウ素酸ナトリウム溶液により剥離することができなかつたのに対して、実施例のものでは、アルカリ溶液で剥離することができると共に、過ヨウ素酸ナトリウム溶液でも剥離することができることが確認できた。

【0093】また実施例すべてのものは、予備乾燥皮膜の粘着性が小さく、また硬化皮膜の基材への密着性が高いものであった。また耐エッティング液性が高く、また硬化皮膜をアルカリ溶液により剥離することができ、更にエッティングレジストとして用いた場合、硬化皮膜が剥離された積層板上に形成された胴体パターンに断線、欠線、線細り、ピンホール、ラインギザ及びエッティングもぐりがなく、エッティング性が良好であった。まためっきレジストとして用いた場合、めっきもぐりがなく、めっき性が良好であり、アルカリエッティング後の金回路パターンのラインギザがちいさいことが確認された。これらの評価結果は、水性化可能ではない比較例1、2のものと同等以上のものであった。

【0094】従って実施例の全てのものは、現像法を用いたエッティングレジストインク、めっきレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等として好適なものであることが確認された。

【0095】

* 【発明の効果】上記のように本発明の請求項1に記載の感光性樹脂組成物は、(A)ポリビニルアルコール系重合体にN-アルキロール(メタ)アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂、(B)カルボキシル基を有し、希アルカリ水溶液に膨潤、分散又は溶解するバインダーポリマーであって、光反応可能なエチレン性不飽和基を有さないもの、(C)光重合開始剤、(D)光重合可能なエチレン性不飽和单量体、及び(E)水を含んで成り水又は希アルカリ水溶液で現像可能であるため、感光性樹脂(A)を用いて他の成分を水もしくは水と水性有機溶媒等との混合溶媒中に溶解、乳化又は分散させることができると共に、バインダーポリマー(B)は、分子中の充分なカルボキシル基により希アルカリ水溶液中で膨潤、分散又は溶解し得るものであって、本発明の感光性樹脂組成物によって形成される皮膜は、露光前は水や希アルカリ水溶液で膨潤、分散又は溶解し得るものであり、したがって、この感光性樹脂組成物は、形成された皮膜の選択的露光を行なった後、水又は希アルカリ水溶液による現像を行って、感光性樹脂組成物の非露光部分を洗い流すと共に、露光部分を残すことにより、画像形成を可能とすることができます。またこの現像時に有機溶剤を使用する必要がなく、更に感光性樹脂組成物を基材へ塗布した後予備乾燥皮膜を形成する過程において、感光性樹脂組成物からの有機溶剤の揮発を抑制することができ、有機溶剤に起因する労働安全性、環境汚染、火災等の問題を低減することができるものである。

【0096】またこの感光性樹脂組成物の光重合反応により生成する硬化皮膜は皮膜硬度が高く、基材に対する密着性を良好なものとすることができる。

【0097】また、本発明の感光性樹脂組成物を露光により光反応を起こさせて形成した硬化物は、アルカリ金属水酸化物等の水溶液又は過ヨウ素酸ソーダ等のポリビ

ニルアルコール系感光剤用の剥離剤の何れかで剥離することができるものである。

【0098】また本発明の感光性樹脂組成物をプリント配線板製造用フォトレジストインクとして用いる場合において、プリント配線板製造用基板に塗工された本発明の感光性樹脂組成物を露光硬化させる際に、バインダーポリマー（B）の様な高分子量の成分が僅かの露光によって光反応を生じて急激に分子量が増大することを防ぎ、選択的露光時における、露光部と未露光部分の境界面での僅かな光の漏れで硬化することを防いで、露光部と未露光部分の境界面における希アルカリ溶液に対する溶解性、膨潤性等を向上することができ、アートワークに忠実な、シャープなパターンを形成することができて、解像性を向上することができるものである。

【0099】また光重合可能なエチレン性不飽和単量体（D）により本発明の感光性樹脂組成物の光反応性を高めることができるものである。

【0100】また本発明の請求項2に記載の感光性樹脂組成物は、請求項1の構成に加えて、上記の光重合可能なエチレン性不飽和単量体（D）として、（d）分子中に少なくとも1個のカルボキシル基及び少なくとも1個

の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物を含むものを用いるため、このように分子中にカルボキシル基を有する化合物（d）の、本発明の感光性樹脂組成物中における配合割合を適宜調節することにより、本発明の感光性樹脂組成物の希アルカリ水溶液に対する溶解性を容易に調整することができるものである。

【0101】また本発明の請求項3に記載の感光性樹脂組成物は、請求項1又は2の構成に加えて、上記の光重合可能なエチレン性不飽和単量体（D）として、（d）分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物と多価カルボン酸との部分エステル化物を含むものを用いるため、分子中にカルボキシル基を有する化合物（d）の、本発明の感光性樹脂組成物中における配合割合を適宜調節することにより、本発明の感光性樹脂組成物の希アルカリ水溶液に対する溶解性を容易に調製することができるものである。

【0102】また本発明の請求項4に記載のプリント配線板製造用フォトレジストインクは、請求項1乃至3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなるため、エッチングレジストインク、ソルダーレジストインク、マーキングインク等として好適なものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB15 AC01 AC08 AD01
 BC31 BC85 BC86 CA00 CB07
 CB43 CB52 CB53 CC03 FA15
 4J027 AA05 AB10 AB28 AC02 AC03
 AC04 AC06 AE02 AJ08 BA02
 BA03 BA07 BA08 BA09 BA12
 BA13 BA14 BA19 BA20 BA23
 BA24 BA26 BA27 CA02 CA03
 CB10 CC05 CC07 CD10
 5E339 BE13 CC01 CC02 CD01 CE19
 CF16 CF17 CG04 DD02